19 日本国特許庁(IP)

① 特 許 出 頤 公 開

@ 公開特許公報(A)

平3-240066

⑤Int, Cl. 5
G 03 G 5/14

識別記号 101 C

庁内整理番号 6956-2H ❸公開 平成3年(1991)10月25日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全9頁)

会発明の名称 電子写真感光体

②特 原 平2-36270

20出 類 平2(1990)2月19日

 ②発明者
 樫村

 ②発明者
 永原

 ②発明者
 中川

 ②発明者
 久村

昇 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内晋 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内勝 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内

 ②発明者 久村 正文

 ③発明者 角野 文男

 ③出頻人 キャノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

明 細 書

弁理士 山下 移平

1. 発明の名称

70代 理 人

電子写真感光体

- 2. 特許請求の節囲
- (2) 該安定化層が含窒素提素現化合物からなる 層と芳香族カルボン酸からなる層との少なくと も2層から構成されていることを特徴とする調 求項1に記載の電子写真感光体。

3.発明の詳細な説明

[廃業上の利用分野]

本発明は複写機又はプリンター等として用いられる電子写真器差において、野電滑像を形成する電子写真器光体に関し、特に耐久安定性に優れた電子写真感光体(以下、「感光体」と踏练することがある)に関する。

【従来の技術】

世来から複写機又はプリンタ一等として用いられる電子写真装置に投載される電子写真感光体としては、無機系の CdS、 Zn0、Ti0₂、Se, Se-Te及びα→3i等が知られている。近年、複字機とはブリンター市場の拡大に伴ない、安価で量産性に優れた有機系の感光体が注目され始めており、感度の初期特性は無機系のものを上回るまでに進步して来た

また、有機系の材料の特徴としては、種々の化 学改質によって広い範囲の複能を付加できる点が 挙げられる。

更に、有機系の材料には、その特性の向上や最

進化が容易に行なえる利点をも有する。

以上の様な特色及び利点を有する有機高感光体 が無機系感光体に比べて劣る点として、耐久性不 足で実験であることから、物理的な要性や損傷に 弱い、また、化学的安定性も無機材料に比べてま だ低く、特に耐久使用時に帯電プロセスによって 生成するオゾン等の活性なコロナ生成物による劣 化の影響を大きく受ける。有機感光体を形成った 衛光線電材料や樹脂な前配の活性なコロナ生成 物による数化、付加、分解又は常化率の化学的変 物による数化、付加、分解又は常化率の化学的変 17 18 〒 3 240000 (2)

このような化学変化を受けた有機感光体においては、感度の低下、残留電位の審損、キャリア移動灰の低下以は帯電能の低下等が生ずる。また、コロナ生成物又は有機感光体とコロナ生成物との反応生成物もしくは現合体等が電荷受容体又は電荷供与体として作用する場合に、それらがキャリアの生成及び使入による感度増加、帯電能低下及び機能等の排加等を引き起こす。

以上速率のでは、このでは、このでは、このでは、このでは、このでは、この影響を使っている光体を変に、この影響を使って、変量をできまれて、変量をできまれて、変量をできまれて、変量をできまれて、変量をできまれて、変量をできまれて、変量をできまれて、できまれて、できまれて、できまれて、できまれて、この分のでは、、変量の分のでは、、変量の分のでは、、変量の分の過度は、、変量の分の過度を使って、変更の分の過度を使って、変更の分の過度を使って、変更の分の過度をできます。

このような化学的劣化を生じた有機感光体は交換を要することから、複写機又はプリンターのランニングコストの増加やサービス性又はメンテナンス件の低下に反映されてしまう。

この事実は有機態光体本来の利点である低コストや扱い易さといった点を帳消しにする問題であり、その解決の為に従来から数々の解決法が提案されている。

例えば、特制超 57-122444号公報又は特開超58-120260 号公報に示された様に、劣化防止剤を感光層に添加する方法がある。しかし、完全な対ラとはなっておらず、特に高面質を要求されるグラフィック画像や写英画像を模写又はプリントする数量においては、実用性の高い有機感光体は今以って得られていなかった。

[発明が解決しようとする課題]

本発明はコロナ生成物に起因する有機感光体の 劣化を防止することを目的とし、特にキャリアの 増加による著電能低下や画像ムラを防止すること を目的とする。

[課題を解決するための手段]

本発明者等の研究から得られた知見によると、 以下の事実が判明した。

すなわち前記コロナ生成物による有機感光体の 劣化の中で、コロナ生成物自体、又は感光層を構 成する有機材料とコロナ生成物との間で生成した 反応物もしくは複合体が電子受容体又は電子供 与体として作用する場合があるという事実である。

有機感光体中に、前記電子受容体または電子供 与体が生成して混入すると、それらがキャリアの 発生能や注入作用を発揮することから感光体の感 度変化や暗減要の増加、帯電能の低下等を引起こ す。

また、以上述べたキャリアの発生及び往入による弊害は特に感光層と導電性基体の界面にまでコロナ生成物が浸透した場合において著しいことが 示確された。

そこで本発明者等は本発明の目的を効果的に選 成する為に感光層と導電性基体との界面におい て、侵入して来たコロナ生成物を不活性化する方法を選択した。具体的には、感光度と導電性基体 との界面に、凝累を共促した複果環構造中に含有 する、含窒素複素環化合物及び芳香族カルボン酸 を導入した。

 又はアクセプター等とコンプレックスを形成して これらを不活性化することができる。

本発明において、合証素複繁薄化合物及び秀출 族カルボン酸を導電性基板と感光層との間に介在 させるには、前記含窒素複素現化合物及び秀蓄族 カルボン酸を併えば透当な有種溶剤に溶かしたも のを進布法によって成膜することができる。単独 では成膜しにくい合物であっても、適当な樹脂 を組着剤(バインダー)とした変定化層の形では 治行区は成膜することができる。

含産業推業現化合物及び芳香族カルボン酸の導入量は悪光体単位間積当りで通常、0.1~500 ≥5/≥である。この数値は化合物の窒素原子上の電子密度及び芳香族カルボン酸の解離定数にもよるが好ましくは、1~200 =5/≥ である。これなりも少ない場合には、コロナチに物等の不活性化能が不足する。これよりも少い場合には、基板と成分層の宗養性低下等の数害を生ずる。

また含窒素視素環化合物と芳香族カルポン酸と の比率は通常50/1~1/50の間であるが、

好ましくは20/1~1/20の比率で混合する。

結着樹脂と共に安定化層を成膜する際には、以 下の様な結着樹脂が好速に用いられる:

ボリエステル樹脂、ボリカーボネート樹脂、ボリ アクリレート樹脂、ボリウレクン樹脂、フェノー ル樹脂、ボリスチレン樹脂、オリンオ シール樹脂、ボリスチレン樹脂、アウリル樹脂、ボリスチレン樹脂、ボリアミド樹脂、アクリル樹脂、ス テレンーブクジエン共重合体、スチレンーアクリ ル共重合体、セルロース、変性セルロース樹脂、ボリアミノ臓、カゼイン及びゼラチン等が挙げられる。

これら安定化層の原さは、通常 0.01 ~10 μα、好ましくは 0.1~3με である。また、安 定化層は導電性額料、酸化防止剤又は异面活性剤 等を含有しても良い。

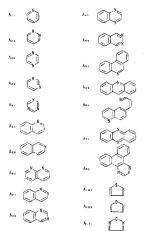
本発明の感光体における安定化層はその改良の 中心であって、その一方を担うものが次記の含盈 素複素環化合物A又はAAである。 Α群

*** ここで、X'及びX'はアル・
X' ル基、アラルキル基、置換差
有し得るアリール基及び置換
を有し得る複素類、-OR, -NO, -COOR(ここで

を有し得る複素環、-GH, -NO₂, -COOR (ここでR は日、アルキル基、アラルキル基及びアリール基 を表わす)、

ここで、? はアルキレン基、アルケニレン基、ア リーレン基、酸業原子及び硫黄原子;2°及び2°は A群で定義された1以上で互に別異でもよい。 A群に属する化合物の基本者格は次の通り。

特期平3-240066(4)



AM群に属する化合物の基本骨格は人群に属する 含蜜素複素 現代合物 2 徳以上を中間蓋・Y・に よって結合したものである。その例を以下に示 す。(ここで、nは通常1~10、好ましくは

これらの中でも好ましい化合物は次のものであ

(ここでmは $1 \sim 1$ 0 であり、好ましくは $1 \sim 4$ の数である。)

この基本骨格に重換器が結合してもよい。 置換基としては次の様なものを例示できる。 これらは 2 種以上併存してもよい:

アルキル基、アラルキル基、アミノ基、置換アミ ノ基、アリール基、ハロゲン原子、水酸基、アル コキシ基、ニトロ基、シアノ基。

B群に属する芳香族カルボン酸として好ましい ものの例は次の通りである:

モノニトロ安息香酸、モノクロル安息香酸、ジ クロル安息香酸、クロルニトロ安息香酸、モノニ トロナフトエ酸、ジニトロナフトエ酸、メチルナ フタレンジカルボン酸、ニトロナフタレンジカル ボン除。

本発明に用いられる電荷輸送材は有機感光体 に一般に用いられている多類芳香液化合物や合宝 素化合物で十分であり、具体的には、第1回に まりなフェナントレン誘導体、アントラセン誘 導体、トリフェニルメタン誘導体、トリフェニル アミン誘導体、カルバソール誘導体、フルオレ ノン誘導体、ピラゾリン誘導体、ヒドラゾン誘導 体、トリアゾール誘導体、オキサジアソール誘導体、 イミダゾール誘導体、オキサジアソール誘導体又 はスチルペン誘導体等が等げられる。

本発明に用いられる電荷発生材は例えば以下の ようなものである:

フクロシアニン顔料、多理キノン顔料、ピスアソ顔料、ジスアソ顔料、アソ師料、アンは質解、アメレニウム塩染料、スタワリリウム染料、シアニン染料、ピリリウム染料、チオピリリウム染料、キサンテン色素、キノンでま、モリーニーデルル、アモルファスシリン(非晶質シリコン又はαーSI)、硫化カドミウム等が挙げられる。

本発明における感光体は導電性基体と感光層と からなる。感光層は前記電荷輸送材及び電荷発生 材とそれらを成膜するための結着樹脂とが基本的 機成要素である。その層陰成としては、温層型と 積層型とがあるが、後者の方が一般的である。 単層型の場合には、前起電荷輸送材、電荷発生材 及び結構樹脂を選切な割合で混合する。

他方模層型の場合には、電荷輸送材と電荷発生材 とをそれぞれ別価に結署樹脂で成膜し、次にそれ らを機層して電荷輸送層と電荷型と溜との模様体 を形成する。この際に、環境性基体銀に向れの層 が形成されても良いが、電荷発生層を形に形成す るのが一般的である。さらに電荷輸送層に電荷発 生材、電荷発生層に電荷輸送材が含有されても良 い。成膜のための結響樹脂として用いられるもの は例えば、次の通りである。

ポリエステル樹脂、ポリアリレート樹脂、アクリ ル樹脂、アクリロニトリル樹脂、メタクリル樹 器、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、塩 化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、エポキシ樹脂、 フェノール樹脂、酢酸ビニル樹脂、スチレンー ブタジエン共盛合体、スチレンーアクリルニトリ ル共露合体等。

横៍運覧における電荷発生材の結婚物施に対する 比率は通常 0.5/1~1 0 / 1 であり、好ましくは 1 / 1 ~5 / 1 である。また電荷発生層の膜準は 通常 0.01~ 5 μ = であり、好ましくは 0.05~ 3 μ = である。

同様に電荷輸送層の電荷輸送材と総替樹脂との 比率は通常5/10~50/10であるが、好ま しくは通常7/10~30/10である。また、 電荷輸送層の厚さは通常5~50μm、好ましく は10~30μmである。

本発明に用いられる感光体の、導電性基体とし しては、例えばアルミニウム、鉄、鋼、亜鉛、 ニッケル、クロム、チクン、インジウム等の金属 及びそれちの合金又はプラスチック、紙もしくは ガラス等に導電処理したものを用いることができ る。

導電処理には、層状の導電材料を蒸着する方法、結構樹脂に含有または分散させて成膜する方法等が一般的である。

結着樹脂に含有及び分散させる導電材料として

は、例えば上記金属または合金の粉末、カーボン、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化アンチモン又は 酸化ケイ素等の粉末又は導電性プラスチック等が 切りなわる。

本発明における感光体を作成するに用いる成膜 法としては、一般の塗布(塗工)方法が用いられ 得る。即ち、前配感光体材料は結署樹脂等と共に 遠当な溶剤に分散もしくは溶解させて液状にした がで用いることができる。これらの液は、ス レー塗布、後漢塗布、ブレード塗布、マイヤー バー塗布、ローラー塗布、スピンナー塗布、カー テン塗布などの塗布方法により成膜され得る。

実施例1

下記構造 A: の合変素複素類化合物 9 重量部、 構造 B: の芳香族カルポン酸 9 重量部及び

可溶性ポリアミド [商品名:トレジンEF-30(帝国 化学製)] 100重量部、メタノール920重量 65及びイソプロパノール430重量部を模拌溶解 した。

面後80mm×長さ375mm及び厚さ1.0mm の鏡 面仕上げアルミニウムシリンダー上に、前記洛液 を接渡途布し、90℃で10分間乾燥後に、厚さ 1.0 μm の安定化層とした。

次に、下記アゾ顔科10重量部、

(Et:エチル基)

ポリカーボネート樹脂 (ピスフェノールA型: 分子量M = 13,000) 2 0 重量部及びシクロヘキ サノン1 0 0 0 重量部を直径1 ==径のガラスピー ズを用いたサンドミルにて、 2 5 でで 2 0 0 0 回転/分の混合及び分散を50時間行なった。

シクロヘキサノン500重量部により内容物を 洗い出してガラスピーズを除去し、10000回 転/分の速心沈降処理後にテトラヒドロフラン 500重量部及びシクロヘキサノン200重量部 を用いて相釈した。

この分散液を前記安定化層上にスプレー塗布後 に、70℃で10分間の乾燥によって厚さ0.15 μεの繁萄祭生層を作成した。

さらに、下記スチルベン化合物20重量部、

(Ma:メチル基)

ポリカーボネート樹脂(ピスフェノール Z型: M. x. = 14,000) 2 5 重量部及 ぴペンゼン 2 0 0 重量密を組合、溶解した。この溶液を前記電荷発生 摩上に浸摘塗布した後に1 1 0 でで8 0 分間の乾

嫌により、腰庫25μ m の電荷輸送漕を作成して 感光体ドラムを得た。耐久テスト結果を第Ⅰ表に 示す。

比較例 1

実施例 1 において、安定化層に前記含鹽素複業 環化合物及び芳香族カルボン酸の何れをも含まな い点以外は同様にして胚光体ドラムを得た。 粉々テストによる特性変動評価

耐久テストには、複写機 [簡品名: NP-3526 (キャノン製)] を用いた。

前記複写機に前記感光体ドラムを装着した後に 駆動させ、現像位置に配置した電位測定センサー によって、感光体の暗電位(Vd)が一800 V となる様に一次帯電グリッドパイフスを調整し た。さらに、ベタ白原補を用いた際の感光体の弱 質値(V1)が、一100 V になる様に原情談み取 り用ハログンランプの電圧を開難した。

以上の初期設定後にベタ日原稿にてA4版サイズ構派しの連続耐久テストを通紙1万枚まで行なった。耐久テスト後に、V4及びV2を再測定

その練果、比較例1の悪光体ではVdの低下巾が50V、V4の低下巾が50Vに選したが、実 筋例1の感光体では、Ydの低下巾が10V、V4 の低下巾が5Vという結果で、電位の変動が少な いことが割った。また、初期のV4段定に必要な 光重も比較例1におけるよりも小巾にしか変化せ ず、感度低下巾も少ないことが判明した。すなわ も、食好な態光体が係られたと言える。

また、上記耐火試験の前後において、ハーフトーン画像の濃度変化及び衝像ムラの発生を評価 した・比較例1においては、耐火使用後の画像濃 度の低下及び濃度ムラが生じたが、実施例1にお いては、耐火使用後でも安定したハーフトーン画 像が係られた。

事 株 例 2

実施例1において、安定化層に下記構造 a。の 倉監禁模葉現化合物及び構造 b。の穷善族カル ポン酸を用いた以外には同様に操作して感光体 b タムを作成し、耐久試験を行なった。電位及び堕 集井に良好な結果であり、これを第1表に示す。 A・A・A・A・F

Et:エチル基

実施例3

実施例1において、安定化層に下記構造 a, の 育創実模繁張化合物及び構造 b, の労働族カルボン 証を用いた以外には同様の操作により、感光体 ドラムを作成して耐久試験を行なった。電位及び 職機共に良好な結果であり、これを第1表に示

実施例 6

実施例1において、安定化層に下記構造 a。の 言葉素積素理化合物及び構造 b。の労奢族カル ボン酸 4 重量新を用いた以外には同様の操作によ り 感光体ドラムを作成して耐久試験を行なっ た。電位及び耐強共に良好な結果であり、これを 第1巻に元十。

寒脏例 7

実施例1において、安定化層に下記構造 a,の 者 避累複素理化合物 2 重量部及び構造 b,の 芳香 族カルボン献 1 重量部を用いた以外には同様の複 作により、感光体ドラムを作成して耐久試験を行 なった。電位及び画像共に良好な結果であり、こ れを第1機に示す。

AT SAALA

実施例 4

実施例1において、安定化層に下記構造 a.の 会産素複素薄化合物及び構造 b.の 穷香膜カル ボン穀を用いた以外には同様の操作により、感光 体ドラムを作成して耐久試験を行なった。電位及 び面像共に良好な結果であり、これを第1表に示

Me:メチル基

実施例5

実施例1において、安定化層に下記構造 a。の 合 窒素複素限化合物及び構造 b。の 芳香族 カル ポン酸を用いた以外には間様の操作により、 感光 体ドラムを作成して耐久試験を行なった。 電位及 び画像共に良好な結果であり、これを第1 表に示



Lau:ラウリル基

実施例8

怒光体の作成及び耐久評価は実施例1と同様であり、結果も良好であった。結果を第1表に示

比較到2

実施納8において、金室無撲雲環化会物及び芳 客族カルボン酸を含者しないボリウレクン製中間 層を用いた以外には同様の感光体ドラム作成及び 内久試験を行なった。結果は第1数に示すが、電 他低下や画像ムラ等の類響を生じた。

家庭例 9

実施例 Sにおいて、安定化層に下記構造 a。の 会室無接常環化合物 6 重量部及び構造 b。の 芳香 族カルポン酸 6 重量部を用いた以外には同様の接 作により、感光体ドラムを作成して耐久試験を行 なった。 電位及び 個像 件に良好 な 括 展 で あ り、これを第1 表に示す。

. -41



実施例10

下記構造 a icの含窒素複素環化合物 8 重量部構造 b icの苦香族カルボン酸 6 重量部、メタノール

50重量都及びn ープタノール50重量部の溶液 を用いてアルミニウムシリンダーを浸度塗布 し、80でで20分間の乾燥を行なった。アルミ ニウムシリンダーへの付着固型分は40mg/a*で あった。以後は他の実施例と同様に、感光体ドン ん作成及び耐久試験を行なった。結果を第13数 示す。a₁, 38, 14, 14, 14, 14, 16)



比較例 3

実施例1において、中間層が含窒素複素度化合物を含まない以外には、阿様の感光体作成及び耐 な試験を行なった。結果を第1表に示す。

家物保1!

実施例10において、安定化層に下記構造 a い の含 監索 複素 環 化合物 及び 構造 b いの方 音 族 カル ボン酸を用いた以外には同様の機作により、 感光 はドゥムを作成して耐久 試験を行なった。 結果は 電位及び間優共に臭好で、これを第1 表に示す。

a . . = A A . .

b 1 1 = B 2 2 - M





He:メチル基

第 1 表

			1 久 1	t 20 括	m
実	験		変動		評価
番	号	Δ V d (V)	∆ V & (V)	濃度 低下	濃度ムラ
	1	-10	- 5	なし	なし
	2	- 1 0	- 1 0	なし	なし
爽	3	- 1 0	- 1 0	なし	なし
	4	- 1 5	- 1 0	なし	なし
	5	- 1 0	- 1 0	なし	なし
施	6	-15	- 1 0	なし	なし
	7	- 1 0	- 5	なし	なし
	8	- 10	- 5	なし	なし
91	9	~ 1 0	- 1 0	なし	なし
	10	- 15	- 5	なし	なし
	11	-15	- 5	なし	なし
比	1	50	-50	あり	あり
較	2	- 4 0	- 5 0	ab ŋ	あり
9 (3	-60	~ 6 5	あり	あり

[発明の効果]

本発明の感光体ドラムは含窒素複素環化含物を 感光層と導電性高体との界面又は中間の安定化層 として存在させることにより、耐久試験時に感光 層の電位の低下等を生じ難い感光体ドラムであ る。

代理人 弁理士 山 下 簑 平